

JAP20 Rec'd PCTO 12 JUL 2006

明 細 書

感光性重合体組成物、パターンの製造法及び電子部品

技術分野

- [0001] 本発明は、感光性重合体組成物、この組成物を用いたパターンの製造法及び電子部品に関する。さらに詳しくは、加熱処理によりポリベンゾオキサゾール系耐熱性高分子となり、半導体素子等の電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜等として適用可能なポジ型で耐熱性の感光性重合体組成物、この組成物を用いたパターンの製造方法、及び電子部品に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来、半導体素子の表面保護膜又は層間絶縁膜としては、耐熱性、機械特性及び電気特性に優れ、また、膜形成が容易、膜表面を平坦化できる等の利点から、ポリイミドが幅広く使用されている。
- [0003] ポリイミドを表面保護膜又は層間絶縁膜として使用する場合、スルーホール等の形成工程は、主にポジ型のフォトレジストを用いるエッチングプロセスによって行われている。しかし、この形成工程にはフォトレジストの塗布や剥離が含まれ、煩雑であるという問題点がある。そこで、この形成工程における作業の合理化を目的に感光性を兼ね備えた耐熱性材料の検討がなされてきた。
- [0004] 感光性ポリイミド組成物に関しては、エステル結合により感光基を導入したポリイミド前駆体組成物（以下、組成物(1)と記す。（例えば、特許文献1参照））、ポリアミド酸に化学線の照射により2量化又は重合可能な炭素-炭素二重結合及びアミノ基と芳香族ビスアジドを含む化合物を添加した組成物（以下、組成物(2)と記す。（例えば、特許文献2参照））などが知られ、使用されている。
- [0005] 感光性ポリイミド組成物の使用に際しては、通常、溶液状態で基板上に塗布後乾燥し、マスクを介して活性光線を照射し、露光部を現像液で除去し、パターンを形成する。
- [0006] 上記組成物(1)及び(2)は、現像液に有機溶剤を使用するネガ型である。有機溶剤の現像液は、廃液処理の際の環境への負荷が大きく、近年環境への配慮から、廃

現像液の処理の容易な水性現像液で現像可能な感光性耐熱材料が求められている。また、ポジ型のフォトレジストを用いるエッチングプロセスからネガ型の感光性ポリイミドに切り替えるためには、露光装置のマスクや現像設備の変更が必要となる。上記組成物(1)、(2)は以上述べたような問題点がある。

[0007] 一方、ポジ型感光性ポリイミドとしては、*o*-ニトロベンジル基をエステル結合により導入したポリイミド前駆体(以下、前駆体組成物(3)と記す。(例えば、特許文献3参照))、フェノール性水酸基を含むポリアミド酸エステルと*o*-ジアゾキノン化合物とを含む組成物(以下、組成物(4)と記す。(例えば、特許文献4参照))などが知られている。また、ポジ型の耐熱性材料として、ポリイミドと同等の、耐熱性、機械特性、電気特性を有するポリベンズオキサゾールを使用した感光剤材料、ポリベンズオキサゾール前駆体と*o*-ジアゾキノン化合物とを含む組成物(以下、組成物(5)と記す。(例えば、特許文献5および6参照))なども知られている。

[0008] しかし、上記前駆体組成物(3)は、感光する波長が主に300nm以下であるため、感度が低く、特に最近使用されているi線ステッパ(365nmの単波長光)等では使用が困難であるという問題点がある。また、上記組成物(4)、(5)は、上記前駆体組成物(3)より感度はよいが、実用的に十分な感度ではないという問題点がある。これに対し、感度を向上させるためにフェノール2核体などを添加した組成物(以下、組成物(6)と記す。(例えば、特許文献6参照))も知られている。しかし、この組成物(6)におけるようにフェノール2核体を添加すると、現像後の熱硬化過程においてフェノール化合物の融解によりパターンが変形を起こし易く、解像度の低下等の問題が生じる。このように、十分な感度を有し、かつ現像後の熱硬化過程でパターンの変形を起こさないような感光性重合体組成物を提供することは困難であった。

[0009] 特許文献1:特公昭52-30207号公報

特許文献2:特公平3-36861号公報

特許文献3:特開昭60-37550号公報

特許文献4:特開平4-204945号公報

特許文献5:特開昭64-6947号公報

特許文献6:特開平9-302221号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、少なくとも上述の課題を解決するものである。

本発明は、感度が高く、パターン形状に優れ、さらに硬化工程においてパターンの変形が起こらない、良好なポジ型の感光性重合体組成物を提供するものである。

[0011] また、本発明は、前記感光性重合体組成物の使用により、解像度が高く、良好な形状のパターンが得られるパターンの製造法を提供するものである。

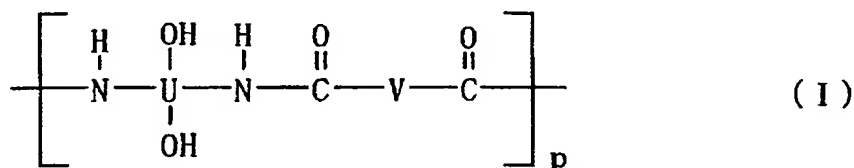
[0012] さらに、本発明は、良好な形状の精密なパターンを有することにより、信頼性の高い電子部品を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0013] すなわち、本発明は以下の通りである。

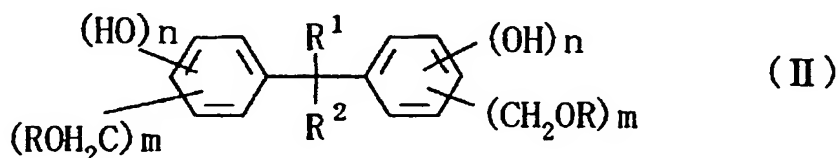
[1] (a) 下記一般式(I)

[化1]



(式中、Uは4価の有機基を示し、Vは2価の有機基を示す。pは繰り返し単位数を表す整数である。)で表される繰り返し単位を有するポリアミド、(b) 光により酸を発生する化合物、および、(c) 下記一般式(II)

[化2]



(式中、m及びnは各々独立に1か2の整数であり、Rは各々独立に水素、アルキル基又はアシル基であり、R¹及びR²は各々独立に炭素数1〜3のフルオロアルキル基を

示す。)で表される化合物を含有してなる感光性重合体組成物。

〔2〕前記一般式(II)で表される化合物が、2, 2-ビス[3, 5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンである前記〔1〕に記載の感光性重合体組成物。

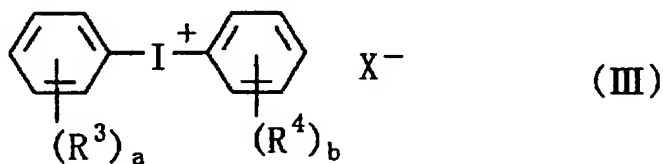
〔3〕前記一般式(II)で表される化合物が、2, 2-ビス[3, 5-ビス(メキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンである前記〔1〕に記載の感光性重合体組成物。

〔4〕前記(a)成分、(b)成分、(c)成分間の配合割合が、前記(a)成分100重量部に対して、(b)成分5〜100重量部、(c)成分1〜30重量部である前記〔1〕〜〔3〕の何れか1つに記載の感光性重合体組成物。

〔5〕さらに、(d)アルカリ水溶液に対する前記(a)成分の溶解性を低下させる化合物を含有する前記〔1〕〜〔3〕の何れか1つに記載の感光性重合体組成物。

〔6〕前記(d)成分が、下記一般式(III)

[化3]



(式中、X⁻は対陰イオンを示し、R³及びR⁴は各々独立にアルキル基、アルケニル基を示し、a及びbは各々独立に0〜5の整数である。)で表されるジアリールヨードニウム塩である前記〔5〕に記載の感光性重合体組成物。

〔7〕前記(a)成分、(b)成分、(c)成分、(d)成分間の配合割合が、(a)成分100重量部に対して、(b)成分5〜100重量部、(c)成分1〜30重量部、(d)成分0.01〜15重量部である前記〔5〕に記載の感光性重合体組成物。

〔8〕前記〔1〕〜〔3〕の何れか1つに記載の感光性重合体組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程と、前記乾燥により得られた感光性樹脂層を所定のパターンに露光する工程と、前記露光後の感光性樹脂層を現像する工程と、前記現像後の感光性樹脂層を加熱処理する工程とを含むことを特徴とするパターン製造方法。

[9]前記露光する工程において使用する露光光源が、i線である前記[8]に記載の
パターンの製造方法。

[10]前記[8]に記載の製造方法により得られるパターンの層を有してなる電子デバ
イスを有する電子部品であって、前記電子デバイス中に前記パターンの層が層間絶
縁膜層および／または表面保護膜層として設けられていることを特徴とする電子部
品。

以上述べたことと、本発明のその他の目的、特徴、利点を、以下の発明の詳細な説
明から明らかにする。

発明の効果

[0014] 本発明の感光性重合体組成物は、感度が高く、解像度が高く、パターンの形状や
未露光部の残膜率も良好である。さらに、本発明で形成されるパターンは、現像後の
熱硬化過程においてパターン形状の変形を起こさず、また耐熱性にも優れるもので
ある。

[0015] 本発明のパターンの製造方法によれば、感度が高い上記組成物の使用により、解
像度が高く、良好な形状のパターンが得られる。

[0016] 本発明の電子部品は、良好な形状のポリベンゾオキサゾールのパターンを表面保
護膜および／または層間絶縁膜として有することにより、信頼性が高い。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、多層配線構造の半導体装置の製造工程を示す図である。

符号の説明

- [0018]
- 1 半導体基板
 - 2 保護膜
 - 3 第1導体層
 - 4 層間絶縁膜層
 - 5 感光性樹脂層
 - 6A、6B、6C 窓
 - 7 第2導体層
 - 8 表面保護膜層

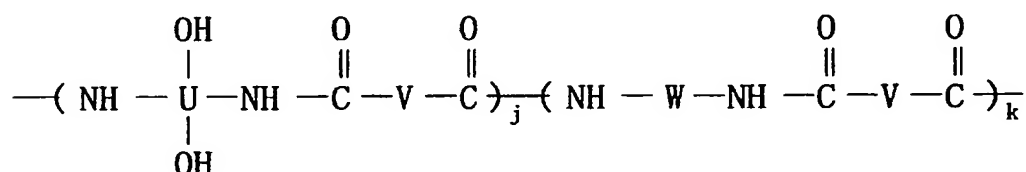
発明を実施するための最良の形態

[0019] 本発明における前記一般式(I)で表される繰り返し単位を有する成分(a)は、一般にアルカリ水溶液可溶性のフェノール性水酸基含有ポリアミドである。なお、ここでアルカリ水溶液とは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、金属水酸化物水溶液、有機アミン水溶液等のアルカリ性の溶液である。一般式(I)で表される、ヒドロキシ基を含有するアミドユニットは、最終的には硬化時の脱水閉環により、耐熱性、機械特性、電気特性に優れるオキサゾール体に変換されうる。

[0020] 本発明で用いる一般式(I)で表される繰り返し単位を有するポリアミドは、前記繰り返し単位を有していればよいが、ポリアミドのアルカリ水溶液に対する可溶性は、フェノール性水酸基に由来するため、ヒドロキシ基を含有するアミドユニットが、所定の割合以上含まれていることが好ましい。

[0021] 即ち、下記一般式(IV)

[化4]



(IV)

(式中、Uは4価の有機基を示し、VとWは2価の有機基を示す。なお、Wは、 $-\text{U}(\text{OH})_2-$ とは異なる2価の有機基である。jとkは、モル分率を示し、jとkの和は100モル%であり、jが60〜100モル%、kが40〜0モル%である。)で表される繰り返し単位を有するポリアミドであることが好ましい。ここで、式中のjとkのモル分率は、j=80〜100モル%、k=20〜0モル%であることが好ましい。両繰り返し単位の順番は、ランダムでも規則的であってもよい。

[0022] (a)成分の分子量は、重量平均分子量で3,000〜200,000が好ましく、5,000〜100,000がより好ましい。ここで、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線により換算して得た値である。

[0023] 本発明において、一般式(I)で表される繰り返し単位を有するポリアミドは、一般的

にジカルボン酸誘導体とヒドロキシ基含有ジアミン類とから合成できる。具体的には、ジカルボン酸誘導体をジハライド誘導体に変換後、前記ヒドロキシ基含有ジアミン類との反応を行うことにより合成できる。ジハライド誘導体としては、ジクロリド誘導体が好ましい。

- [0024] ジクロリド誘導体は、ジカルボン酸誘導体にハロゲン化剤を作用させて合成できる。ハロゲン化剤としては通常のカルボン酸の酸クロ化反応に使用される、塩化チオニル、塩化ホスホリル、オキシ塩化リン、五塩化リン等が使用できる。
- [0025] ジクロリド誘導体を合成する方法としては、例えば、ジカルボン酸誘導体と上記ハロゲン化剤とを溶媒中で反応させる方法や、過剰のハロゲン化剤中で反応を行った後、過剰分を留去する方法が挙げられる。反応溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ベンゼン等が使用できる。
- [0026] 上記ハロゲン化剤の使用量は、前述した溶媒中で反応させる方法の場合では、ジカルボン酸誘導体1モルに対して、1.5〜3.0モルが好ましく、2.0〜2.5モルがより好ましい。また、ハロゲン化剤中で反応させる方法の場合では、4.0〜50モルが好ましく、5.0〜20モルがより好ましい。反応温度は、−10〜70℃が好ましく、0〜20℃がより好ましい。
- [0027] ジクロリド誘導体とジアミン類との反応は、脱ハロゲン化水素剤の存在下あるいは非存在下で、有機溶媒中にて行うことが好ましい。脱ハロゲン化水素剤としては、通常、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基が使用される。また、有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等が使用できる。反応温度は、−10〜30℃が好ましく、0〜20℃がより好ましい。
- [0028] ここで、一般式(I)において、Uで表される4価の有機基とは、一般に、ジカルボン酸と反応してポリアミド構造を形成する、2個のヒドロキシ基がそれぞれアミンのオルト位に位置した構造を有するジアミンの残基である。このようなジアミンの残基の中でも4価の芳香族基が好ましい。炭素原子数としては、6〜40のジアミンの残基が好ましく、炭素原子数6〜40の4価の芳香族基がより好ましい。さらに、4価の芳香族基とし

ては、4個の結合部位がいずれも芳香環上に存在するものが好ましい。

[0029] このようなジアミン類としては、例えば、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0030] また、前記一般式(IV)で表されるポリアミドにおいて、Wで表される2価の有機基とは、一般に、ジカルボン酸と反応してポリアミド構造を形成するジアミンの残基である。このジアミンの残基は、前記-U(OH)₂-を形成するジアミンとは異なる構造の残基であり、2価の芳香族基又は脂肪族基が好ましい。炭素原子数としては4-40のジアミンの残基が好ましく、炭素原子数4-40の2価の芳香族基がより好ましい。

[0031] このようなジアミン類としては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ジアミン化合物、その他にもシリコーン基の入ったジアミンとして、LP-7100、X-22-161AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161C及びX-22-161E(いずれも信越化学工業株式会社製、商品名)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0032] また、一般式(I)において、Vで表される2価の有機基とは、ジアミンと反応してポリアミド構造を形成するジカルボン酸の残基である。このようなジカルボン酸の残基の中でも2価の芳香族基が好ましい。炭素原子数としては6-40のジカルボン酸の残基が好ましく、炭素原子数6-40の2価の芳香族基がより好ましい。2価の芳香族基

としては、2個の結合部位がいずれも芳香環上に存在するものが好ましい。

[0033] このようなジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシテトラフェニルシラン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(p-カルボキシフェニル)プロパン、5-tert-ブチルイソフタル酸、5-ブロモイソフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、5-クロロイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸、1, 2-シクロブタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族系ジカルボン酸などが挙げられる。これらの化合物を、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0034] 本発明に使用される(b)成分である光により酸を発生する化合物は、感光剤であり、光照射により酸を発生させ、照射部のアルカリ水溶液への可溶性を増大させる機能を有するものである。その種類としては、o-キノンジアジド化合物、アリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩などが挙げられ、特に制限はないが、o-キノンジアジド化合物が、感度の点で好ましいものとして挙げられる。このo-キノンジアジド化合物は、例えば、o-キノンジアジドスルホニルクロリド類とヒドロキシ化合物、アミノ化合物などを脱塩酸剤の存在下で縮合反応させることで得られる。

[0035] 前記o-キノンジアジドスルホニルクロリド類としては、例えば、1, 2-ベンゾキノ-2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホニルクロリド等が挙げられる。

[0036] 前記ヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 3'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ

フェニル)プロパン、4b, 5, 9b, 10-テトラヒドロ-1, 3, 6, 8-テトラヒドロキシ-5, 10-ジメチルインデノ[2, 1-a]インデン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等が挙げられる。

[0037] また、前記アミノ化合物としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。

[0038] また、ヒドロキシ化合物及びアミノ化合物に対するo-キノンジアジドスルホニルクロリドの当量比は、0.5-1になるように配合されることが好ましい。脱塩酸剤とo-キノンジアジドスルホニルクロリドの好ましい割合は、0.95/1-1/0.95の範囲である。好ましい反応温度は0-40℃、好ましい反応時間は1-10時間である。

[0039] 反応溶媒としては、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N-メチルピロリドン等の溶媒が用いられる。

[0040] 脱塩酸剤としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどが挙げられる。

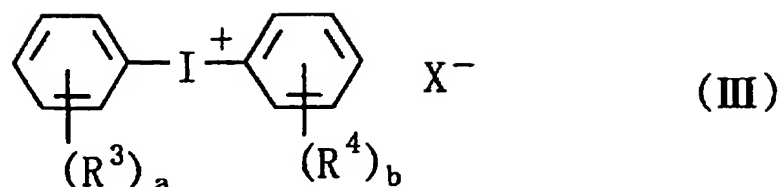
[0041] 本発明の感光性重合体組成物において、(b)成分の配合量は、露光部と未露光部の溶解速度差と、感度の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して5-100重量部が好ましく、8-40重量部がより好ましい。

[0042] 本発明に使用される(c)成分は、分子内に2個以上のフェノール性水酸基と、2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基を有すると共に、フルオロアルキル基を有する特定の化合物である。(c)成分の使用により、アルカリ水溶液で現像する際に露光部の溶解速度が増加し感度が上がる。また、パターン形成後の膜の硬化時に、パターンの変形を防ぐことができる。ヒドロキシメチル基、アル

コキシメチル基又はアシロキシメチル基の中では、特にヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基が好ましい。

- [0043] 前記一般式(II)で示される(c)成分としては、2, 2-ビス[3, 5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3, 5-ビス(メトキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3, 5-ビス(エトキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3, 5-ビス(プロポキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3, 5-ビス(アセトキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、3, 3-ビス[3, 5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]パーフルオロペンタン、3, 3-ビス[3, 5-ビス(メトキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]パーフルオロペンタン等が挙げられる。
- [0044] これらの中で、特に2, 2-ビス[3, 5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3, 5-ビス(メトキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンは、感度向上の効果及びブリーク後の膜の溶解性の面で、最も好ましいものとして挙げられる。
- [0045] 本発明の感光性重合体組成物において、(c)成分の配合量は、現像時間と、未露光部残膜率の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して1〜30重量部が好ましく、5〜20重量部がより好ましい。
- [0046] 本発明において、必要に応じ使用される(d)成分は、アルカリ水溶液に対する前記(a)成分の溶解性を低下させる化合物であり、そのような性質を有していれば特に限定されないが、好ましくは下記一般式(III)で表されるジアリールヨードニウム塩である。前記(a)成分の溶解性を低下させる効果が高いためである。

[0047] [化5]



(式中、 X^- は対陰イオンを示し、 R^3 及び R^4 は各々独立にアルキル基又はアルケニル基を示し、 a 及び b は各々独立に0～5の整数である。)

[0048] 前記 X^- で示される陰イオンとしては、例えば、硝酸イオン、4弗化硼素イオン、過塩素酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、*p*-トルエンスルホン酸イオン、チオシアン酸イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン等が挙げられる。

[0049] 一般式(III)で示されるジアリールヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムニトラート、ビス(*p*-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムニトラート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス(*p*-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムブロマイド、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムヨードイト等が挙げられる。

[0050] これらの中で、ジフェニルヨードニウムニトラート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート及びジフェニルヨードニウム-8-アニリノナフタレン-1-スルホナートが、効果が高く好ましいものとして挙げられる。

[0051] (d)成分の配合量は、感度と、現像時間の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して0.01～15重量部が好ましく、0.01～10重量部がより好ましく、0.05～7重量部がさらに好ましく、0.1～5重量部が特に好ましい。

[0052] 本発明の感光性重合体組成物は、前記(a)成分、(b)成分、(c)成分、及び、必要に応じて(d)成分を溶剤に溶解して得ることができる。

[0053] 溶剤としては、例えば、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、テトラメチレンスルホン、 γ -ブチロラクトン等の非プロトン性極性溶剤が好ましく、これらを単独で又は2種以上併用して用いられる。

[0054] また、塗布性向上のため、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、

乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の溶剤を併用することができる。

[0055] 溶剤の量は特に制限はないが、一般に組成物中溶剤の量が20〜90重量%となるように調整される。

[0056] 本発明の感光性重合体組成物は、さらに必要に応じて接着助剤として、例えば、有機シラン化合物、アルミキレート化合物等を含むことができる。

[0057] 有機シラン化合物としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、尿素プロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0058] アルミキレート化合物としては、例えば、トリス(アセチルアセトネート)アルミニウム、アセチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

[0059] 本発明の感光性重合体組成物は、後述するパターン製造方法を経て、ポリオキサゾールのパターンとすることができる。

[0060] 本発明のパターン製造方法は、感光性重合体組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程と、前記乾燥により得られた感光性樹脂層を所定のパターンに露光する工程と、前記露光後の感光性樹脂層を現像する工程と、前記現像後の感光性樹脂膜を加熱処理する工程とを含むことを特徴とする。

[0061] 支持基板上に塗布し乾燥する工程では、ガラス基板、半導体、金属酸化物絶縁体(例えば、 TiO_2 、 SiO_2 等)、窒化ケイ素などの支持基板上に、この感光性重合体組成物を、スピナーなどを用いて回転塗布後、ホットプレート、オープンなどを用いて乾燥する。

[0062] 次いで、露光工程では、支持基板上で被膜層となった感光性重合体組成物に、マスクを介して紫外線、可視光線、放射線などの活性光線を照射する。

[0063] 現像工程では、露光部を現像液で除去することによりレリーフパターンを得る。現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ水溶液が好ましいものとして挙げられる。これら

の水溶液の塩基濃度は、0.1～10重量%とされることが好ましい。さらに上記現像液にアルコール類や界面活性剤を添加して使用することもできる。これらは、それぞれ現像液100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部の範囲で配合することができる。

[0064] 次いで、加熱処理工程では、得られたパターンに好ましくは150～450℃の加熱処理を行なうことにより、オキサゾール環や他の官能基を有する耐熱性のポリベンズオキサゾールのパターンを得る。

[0065] 本発明の感光性重合体組成物は、半導体装置や多層配線板等の電子部品に使用することができ、具体的には、半導体装置の表面保護膜や層間絶縁膜、多層配線板の層間絶縁膜等の形成に使用することができる。

[0066] 本発明の半導体装置は、前記組成物を用いて形成される表面保護膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとることができる。

[0067] 本発明の電子部品は、前記製造方法により得られるパターンの層を有してなる電子デバイスを有する電子部品であって、前記電子デバイス中に前記パターンの層が層間絶縁膜層および／または表面保護膜層として設けられていることを特徴とする。

[0068] 本発明を用いた半導体装置製造工程の一例を以下に説明する。

図1は多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。上から下に向かって、第1の工程から第5の工程へと一連の工程を表している。図1において、回路素子を有するSi基板等の半導体基板1は、回路素子の所定部分を除いてシリコン酸化膜等の保護膜2で被覆され、露出した回路素子上に第1導体層3が形成されている。前記半導体基板上にスピンコート法等で層間絶縁膜層4としてポリイミド樹脂等の被膜層が形成される(第1の工程)。

[0069] 次に塩化ゴム系またはフェノールノボラック系の感光性樹脂層5が前記層間絶縁膜層4上にスピンコート法で形成され、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁膜層4が露出するように窓6Aが設けられる(第2の工程)。

[0070] 前記窓6Aの層間絶縁膜層4は、酸素、四フッ化炭素等のガスを用いるドライエッチング手段によって選択的にエッチングされ、窓6Bが設けられる。次いで、窓6Bから露出した第1導体層3を腐食することなく、感光性樹脂層5のみを腐食するようなエッ

チング溶液を用いて感光性樹脂層5が完全に除去される(第3の工程)。

[0071] さらに公知の写真食刻技術を用いて、第2導体層7を形成させ、第1導体層3との電氣的接続が完全に行われる(第4の工程)。

[0072] 3層以上の多層配線構造を形成する場合は、上記の工程を繰り返して行い各層を形成することができる。

[0073] 次に、表面保護膜層8が形成される。この図1の例では、前記感光性重合体組成物をスピンコート法にて塗布、乾燥し、所定部分に窓6Cを形成するパターンを描いたマスク上から光を照射した後にアルカリ水溶液にて現像してレリーフパターンを形成し、加熱して表面保護膜層8(ポリベンゾオキサゾール膜)を形成する(第5の工程)。この表面保護膜層8(ポリベンゾオキサゾール膜)は、導体層を外部からの応力、 α 線などから保護するものであり、得られる半導体装置は信頼性に優れる。

[0074] なお、上記例において、層間絶縁膜層4を本発明の感光性重合体組成物を用いて形成することも可能である。

実施例

[0075] 以下、本発明を実施例により説明する。以下に説明する実施例は、本発明を好適に説明する例示に過ぎず、何ら本発明を限定するものではない。

[0076] (合成例1)

攪拌機及び温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル23.2g(0.10モル)及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP)130gを仕込み、攪拌溶解した。その後、フラスコを0℃に冷却し、塩化チオニル22.5g(0.189モル)を、反応温度を10℃以下に保持しながら滴下し、滴下後10℃付近で30分間攪拌して、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液(α)を得た。

[0077] 次いで、攪拌機及び温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、NMP155gを仕込み、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン36.6g(0.10モル)を添加し、攪拌溶解した。その後、ピリジン29.9g(0.378モル)を添加した。この溶液を冷却し、温度を0-10℃に保ちながら、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液(α)を30分間かけて滴下した後、室温付近で30分間攪拌した。この溶液に、塩化シクロプロピルカルボニル2.1g(0.

02モル)を、室温下、5分間かけて滴下し、さらに室温付近で30分間撹拌した。

[0078] このようにして得られた反応液を4リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、50℃で24時間減圧乾燥してポリヒドロキシアミド(P-1) 55gを得た。得られたポリマの重量平均分子量は25, 200であり、¹H-NMRスペクトルから算出したポリマ末端のシクロプロピルカルボニル基の割合は、86%であった。

[0079] (合成例2)

撹拌機及び温度計を備えた0. 5リットルのフラスコ中に、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル20. 7g(0. 09モル)及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 117gを仕込み、撹拌溶解した。その後、フラスコを0℃に冷却し、塩化チオニル20. 0g(0. 168モル)を、反応温度を10℃以下に保持しながら滴下し、滴下後10℃付近で30分間撹拌して、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液(β)を得た。

[0080] 次いで、撹拌機及び温度計を備えた0. 5リットルのフラスコ中に、NMP 154gを仕込み、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン35. 2g(0. 096モル)を添加し、撹拌溶解した。その後、ピリジン26. 6g(0. 336モル)を添加した。この溶液を冷却し、温度を0-10℃に保ちながら、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液(β)を30分間かけて滴下した後、室温付近で30分間撹拌した。この溶液に、塩化シクロプロピルカルボニル3. 3g(0. 032モル)を、室温下、5分間かけて滴下し、さらに室温付近で30分間撹拌した。

[0081] このようにして得られた反応液を4リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、50℃で24時間減圧乾燥してポリヒドロキシアミド(P-2) 55gを得た。得られたポリマの重量平均分子量は17, 300であり、¹H-NMRスペクトルから算出したポリマ末端のシクロプロピルカルボニル基とアミノ基の割合は、91%であった。

[0082] (合成例3)

撹拌機及び温度計を備えた0. 5リットルのフラスコ中に、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル24. 8g(0. 096モル)及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 140gを仕込み、撹拌溶解した。その後、フラスコを0℃に冷却し、塩化チオニル24. 0g(0. 202モル)を、反応温度を10℃以下に保持しながら滴下し、滴下後10℃付近で30分間撹拌して、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液(γ)を得た。

[0083] 次いで、攪拌機及び温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、NMP130gを仕込み、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン29.3g(0.080モル)、m-アミノフェノール3.5g(0.032モル)を添加し、攪拌溶解した。その後、ピリジン31.9g(0.403モル)を添加した。この溶液を冷却し、温度を0-10℃に保ちながら、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液(γ)を30分間かけて滴下した後、室温付近で30分間攪拌した。

[0084] このようにして得られた反応液を4リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、50℃で24時間減圧乾燥してポリヒドロキシアミド(P-3)52gを得た。得られたポリマの重量平均分子量は16,700であった。また、¹H-NMRスペクトルからアミノ基末端に由来する芳香族部分のピークは全く確認できなかった。このことから、ポリマ末端にほぼ定量的にm-アミノフェノールが置換したポリマが生成していると推測された。

[0085] (合成例4)

攪拌機及び温度計を備えた0.3リットルのフラスコ中に、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン10g(0.034モル)、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルクロリド26.7g(0.099モル)とジオキサン135gを仕込み、攪拌溶解した。フラスコを冷却し、トリエチルアミン10.2g(0.101モル)、ジオキサン10.2gの混合物を、反応温度を20℃以下に保ちながら滴下した。滴下後、反応温度を室温にして、1時間攪拌した。反応液を1リットルの0.1%塩酸水溶液に投入し、析出物を回収、洗浄した後、40℃で24時間減圧乾燥してナフトキノンジアジドスルホニルエステル(A)30gを得た。得られたナフトキノンジアジドスルホニルエステル(A)を、HPLCで分析したところ、トリエステル体の含有割合は、91.8%であった。

[0086] (実施例1)

合成例1で得られたポリヒドロキシアミド(P-1)20.0g、合成例4で得られたナフトキノンジアジドスルホニルエステル(A)3.0g、2,2-ビス[3,5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン1.0g、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン0.6gをγ-ブチロラクトン32gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロン(登録商標)フィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

[0087] 得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上に置いて120℃で3分間加熱乾燥を行い、12.0 μm の塗膜を得た。この塗膜に、露光機としてi線ステッパ(Canon社製)を用い、レティクルを介し、10 mJ/cm^2 の露光量の刻みで、100～810 mJ/cm^2 の範囲で露光量を変えて露光処理を行なった。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし90秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。得られたパターンを観察することにより、適正露光量は280 mJ/cm^2 と判断され、この露光量で3 μm の寸法まで良好な形状のパターンが形成されることが確認された。また、未露光部の残膜率は81%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好な形状のポリベンズオキサゾール膜のパターンが得られ、硬化によるパターンの変形は認められなかった。

[0088] (実施例2)

実施例1で用いた2, 2-ビス[3, 5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンの替わりに、2, 2-ビス[3, 5-ビス(メトキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンを使用した以外は同様の操作を行い、感光性重合体組成物を得た。

[0089] 得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上に置いて120℃で3分間加熱乾燥を行い、11.7 μm の塗膜を得た。この塗膜に、露光機としてi線ステッパ(Canon社製)を用い、レティクルを介し、10 mJ/cm^2 の露光量の刻みで、100～810 mJ/cm^2 の範囲で露光量を変えて露光処理を行なった。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし110秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。得られたパターンを観察することにより、適正露光量は280 mJ/cm^2 と判断され、この露光量で3 μm の寸法まで良好な形状のパターンが形成されることが確認された。また、未露光部の残膜率は80%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好な形状のポリベンズオキサゾール膜のパターンが得られ、硬化によるパターンの変形は認められなかった。

[0090] (実施例3)

合成例2で得られたポリヒドロキシアミド(P-2) 20.0g、合成例4で得られたナフトキノンジアジドスルホニルエステル(A) 2.0g、2,2-ビス[3,5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン2.0g、ジフェニルヨードニウムニトラート0.36g、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン0.6gを γ -ブチロラクトン30gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロン(登録商標)フィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

- [0091] 得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上に置いて120℃で3分間加熱乾燥を行い、11.9 μ mの塗膜を得た。この塗膜に、露光機としてi線ステッパ(Canon社製)を用い、レティクルを介し、10mJ/cm²の露光量の刻みで、100〜810mJ/cm²の範囲で露光量を変えて露光処理を行なった。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし90秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。得られたパターンを観察することにより、適正露光量は260mJ/cm²と判断され、この露光量で3 μ mの寸法まで良好な形状のパターンが形成されることが確認された。また、未露光部の残膜率は80%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好な形状のポリベンズオキサゾール膜のパターンが得られ、硬化によるパターンの変形は認められなかった。

[0092] (実施例4)

合成例3で得られたポリヒドロキシアミド(P-3) 20.0g、合成例4で得られたナフトキノンジアジドスルホニルエステル(A) 2.0g、2,2-ビス[3,5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン2.0g、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン0.6g、ジフェニルヨードニウムニトラート0.46gを γ -ブチロラクトン30gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロン(登録商標)フィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

- [0093] 得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上に置いて120℃で3分間加熱乾燥を行い、12.1 μ mの塗膜を得た。この塗膜に、露光機としてi線ステッパ(Canon社製)を用い、レティクルを介し、10mJ/cm²の露光量の刻みで、100〜810mJ/cm²の範囲で露光量を変えて露光処

理を行なった。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし100秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。得られたパターンを観察することにより、適正露光量は $230\text{mJ}/\text{cm}^2$ と判断され、この露光量で $3\mu\text{m}$ の寸法まで良好な形状のパターンが形成されることが確認された。また、未露光部の残膜率は79%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下 350°C で1時間加熱処理したところ、良好な形状のポリベンズオキサゾール膜のパターンが得られ、硬化によるパターンの変形は認められなかった。

[0094] (比較例1)

2, 2-ビス[3, 5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンを除いた以外は、実施例1と同様の組成、配合量、手順により感光性重合体組成物を得た。

[0095] 得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上に置いて 120°C で3分間加熱乾燥を行い、 $11.9\mu\text{m}$ の塗膜を得た。この塗膜に、露光機としてi線ステッパ(Canon社製)を用い、レティクルを介し、 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量の刻みで、 $100\sim 810\text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲で露光量を変えて露光処理を行なった。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし130秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。得られたパターンを観察することにより、適正露光量は $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ と判断され、この露光量で $3\mu\text{m}$ の寸法まで良好な形状のパターンが形成されることが確認された。また、未露光部の残膜率は79%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下 350°C で1時間加熱処理したところ、金属顕微鏡の観察によりパターンの変形が認められ、開口していた $7\mu\text{m}$ (正方形パターン)以下のパターンが塞がっていた。

[0096] (比較例2)

2, 2-ビス[3, 5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンを除き、ジフェニルヨードニウムニトラートを0.1gに変更した以外は、実施例3と同様の組成、配合量、手順により感光性重合体組成物を得た。

[0097] 得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上に置いて 120°C で3分間加熱乾燥を行い、 $12.0\mu\text{m}$ の塗膜を得た。

。この塗膜に、露光機としてi線ステッパ(Canon社製)を用い、レティクルを介し、 10 mJ/cm^2 の露光量の刻みで、 $100\sim 810\text{ mJ/cm}^2$ の範囲で露光量を変えて露光処理を行なった。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし90秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。得られたパターンを観察することにより、適正露光量は 330 mJ/cm^2 と判断され、この露光量で $3\text{ }\mu\text{m}$ の寸法まで良好な形状のパターンが形成されることが確認された。また、未露光部の残膜率は80%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下 350°C で1時間加熱処理したところ、金属顕微鏡の観察によりパターンの変形が認められ、開口していた $8\text{ }\mu\text{m}$ (正方形パターン)以下のパターンが塞がっていた。

[0098] (比較例3)

2, 2-ビス[3, 5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンを除き、ジフェニルヨードニウムニトラートの配合量を0.16 gに変更した以外は、実施例4と同様の組成、配合量、手順により感光性重合体組成物を得た。

[0099] 得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上に置いて 120°C で3分間加熱乾燥を行い、 $11.9\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を得た。この塗膜に、露光機としてi線ステッパ(Canon社製)を用い、レティクルを介し、 10 mJ/cm^2 の露光量の刻みで、 $100\sim 810\text{ mJ/cm}^2$ の範囲で露光量を変えて露光処理を行なった。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし100秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。得られたパターンを観察することにより、適正露光量は 320 mJ/cm^2 と判断され、この露光量で $3\text{ }\mu\text{m}$ の寸法まで良好な形状のパターンが形成されることが確認された。また、未露光部の残膜率は78%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下 350°C で1時間加熱処理したところ、金属顕微鏡の観察によりパターンの変形が認められ、開口していた $8\text{ }\mu\text{m}$ (正方形パターン)以下のパターンが塞がっていた。

[0100] (比較例4)

2, 2-ビス[3, 5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンの代わりに、2, 2-ビス[3, 5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒ

ドロキシフェニル]プロパンを使用した以外は、実施例1と同様の組成、配合量、手順により感光性重合体組成物を得た。

- [0101] 得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上に置いて120℃で3分間加熱乾燥を行い、11.8 μm の塗膜を得た。この塗膜に、露光機としてi線ステッパ(Canon社製)を用い、レティクルを介し、10 mJ/cm^2 の露光量の刻みで、100～810 mJ/cm^2 の範囲で露光量を変えて露光処理を行なった。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし80秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。得られたパターンを観察することにより、適正露光量は320 mJ/cm^2 と判断され、感度はあまり高くなかった。この露光量で3 μm の寸法まで良好な形状のパターンが形成されることが確認された。また、未露光部の残膜率は80%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好な形状のポリベンズオキサゾール膜のパターンが得られ、硬化によるパターンの変形は認められなかった。

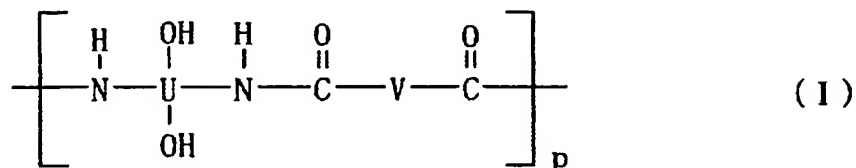
産業上の利用可能性

- [0102] 以上のように、本発明にかかる感光性重合体組成物、パターンの製造法は、半導体素子等の電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜の形成に適している。また、本発明の電子部品は、良好な形状のパターンを有しているため、信頼性が高い電子機器を提供することができる。

請求の範囲

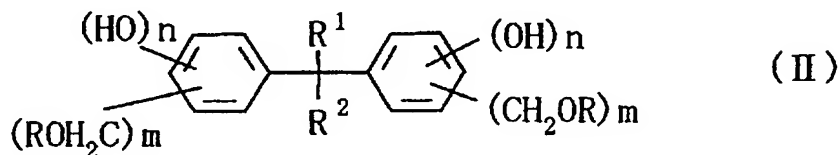
[1] (a) 下記一般式(I)

[化1]



(式中、Uは4価の有機基を示し、Vは2価の有機基を示す。pは繰り返し単位数を表す整数である。)で表される繰り返し単位を有するポリアミド、(b) 光により酸を発生する化合物、および、(c) 下記一般式(II)

[化2]



(式中、m及びnは各々独立に1か2の整数であり、Rは各々独立に水素、アルキル基又はアシル基であり、R¹及びR²は各々独立に炭素数1〜3のフルオロアルキル基を示す。)で表される化合物を含有してなる感光性重合体組成物。

[2] 前記一般式(II)で表される化合物が、2, 2-ビス[3, 5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンである請求項1に記載の感光性重合体組成物。

[3] 前記一般式(II)で表される化合物が、2, 2-ビス[3, 5-ビス(メキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンである請求項1に記載の感光性重合体組成物。

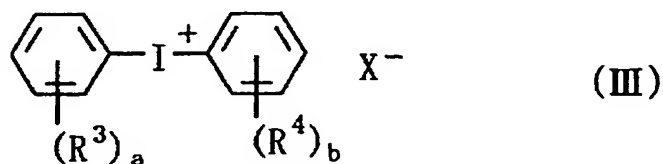
[4] 前記(a)成分、(b)成分、(c)成分間の配合割合が、前記(a)成分100重量部に対して、(b)成分5〜100重量部、(c)成分1〜30重量部である請求項1〜3の何れか1項に記載の感光性重合体組成物。

[5] さらに、(d)アルカリ水溶液に対する前記(a)成分の溶解性を低下させる化合物を

含有する請求項1～3の何れか1項に記載の感光性重合体組成物。

[6] 前記(d)成分が、下記一般式(III)

[化3]



(式中、 X^- は対陰イオンを示し、 R^3 及び R^4 は各々独立にアルキル基、アルケニル基を示し、 a 及び b は各々独立に0～5の整数である。)で表されるジアリールヨードニウム塩である請求項5に記載の感光性重合体組成物。

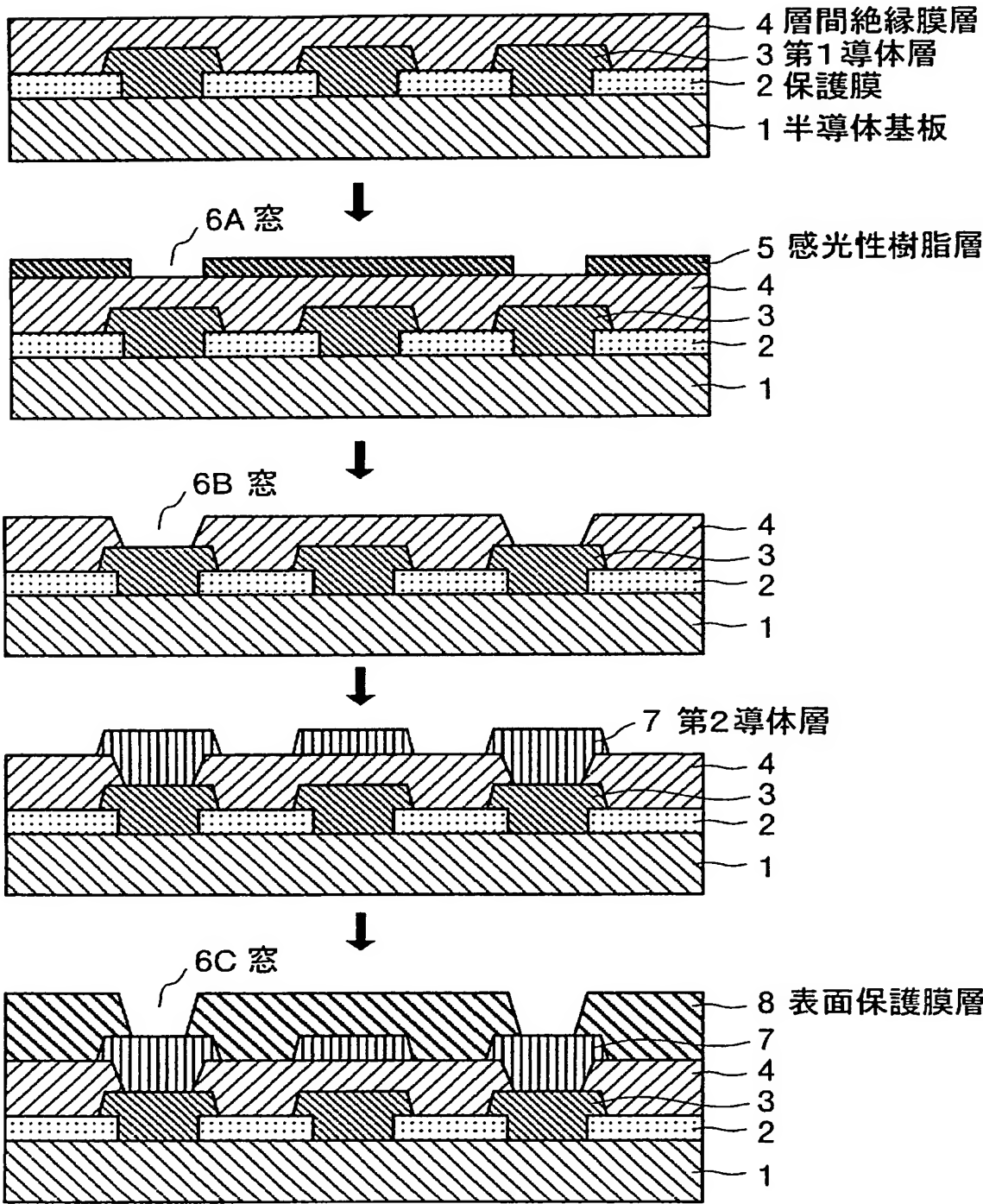
[7] 前記(a)成分、(b)成分、(c)成分、(d)成分間の配合割合が、(a)成分100重量部に対して、(b)成分5～100重量部、(c)成分1～30重量部、(d)成分0.01～15重量部である請求項5に記載の感光性重合体組成物。

[8] 請求項1～3の何れか1項に記載の感光性重合体組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程と、前記乾燥により得られた感光性樹脂層を所定のパターンに露光する工程と、前記露光後の感光性樹脂層を現像する工程と、前記現像後の感光性樹脂層を加熱処理する工程とを含むことを特徴とするパターン製造方法。

[9] 前記露光する工程において使用する露光光源が、i線である請求項8に記載のパターンの製造方法。

[10] 請求項8に記載の製造方法により得られるパターンの層を有してなる電子デバイスを有する電子部品であって、前記電子デバイス中に前記パターンの層が層間絶縁膜層および／または表面保護膜層として設けられていることを特徴とする電子部品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/037, 7/039, 7/004, C08G69/26, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/037, 7/039, 7/004, C08G69/26, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-202593 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claims 1 to 3; Par. No. [0045] & EP 1331517 A1	1-10
A	JP 2001-312063 A (Hitachi Kasei Dupon Micro Systems Kabushiki Kaisha), 09 November, 2001 (09.11.01), Claims 1 to 11 (Family: none)	1-10
A	JP 2001-42527 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 February, 2001 (16.02.01), Claims 1 to 17 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 March, 2005 (09.03.05)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018832

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-327472 A (Toray Industries, Inc.), 15 November, 2002 (15.11.02), Claims 1 to 13 & WO 02/069041 A1 & EP 1365289 A1	1-10
A	JP 2003-300923 A (Honshu Chemical Industry Co., Ltd.), 21 October, 2003 (21.10.03), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0039], [0059] & EP 1352888 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F 7/037, 7/039, 7/004, C08G69/26, H01L21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F 7/037, 7/039, 7/004, C08G69/26, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-202593 A (住友ベークライト株式会社) 2002. 07. 19, 請求項1-3, [0045] & E P 1331517 A1	1-10
A	J P 2001-312063 A (日立化成デュポンマイクロシ テムズ株式会社) 2001. 11. 09, 請求項1-11 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 2001-42527 A (日立化成工業株式会社) 200 1. 02. 16, 請求項1-17 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 03. 2005

国際調査報告の発送日

22. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-327472 A (東レ株式会社) 2002. 1 1. 15, 請求項1-13 & WO 02/069041 A1 & EP 1365289 A1	1-10
A	JP 2003-300923 A (本州化学工業株式会社) 20 03. 10. 21, 請求項1, [0001], [0039], [0059] & EP 1352888 A1	1-10